



(21)申请号 201611205747.6

(22)申请日 2016.12.23

(71)申请人 兰州石化职业技术学院

地址 730060 甘肃省兰州市西固区山丹街1号

(72)发明人 牟晓红 夏德强 周艳青 唐蓉萍
田苗 郑晓明 王守伟

(74)专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司 62002

代理人 徐星

(51)Int.Cl.

C10G 45/08(2006.01)

B01J 23/887(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种催化裂化汽油的加氢脱硫方法

(57)摘要

本发明涉及一种催化裂化汽油的加氢脱硫方法,采用固定床反应器;所述催化剂为负载型钴钼催化剂,加氢脱硫工艺条件为:反应温度180-310℃,反应压力1.5-2.5MPa,体积空速1.5-3.5h⁻¹,氢油体积比180-400:1。加氢脱硫工艺条件温和,对不同原料适应能力强,辛烷值损失低,脱硫率高。

1. 一种催化裂化汽油的加氢脱硫方法,其特征在于,采用固定床反应器;所述催化剂为负载型钴钼催化剂,催化剂的载体是含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体,催化剂的组成以氧化物质量计,包括如下组分:活性组分氧化钴0.5-10 wt%,氧化钼0.5-12 wt%,含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体78-94 wt %;加氢脱硫工艺条件为:反应温度180-310℃,反应压力1.5-2.5MPa,体积空速1.5-3.5h⁻¹,氢油体积比180-400:1。

2. 根据权利要求1所述的加氢脱硫方法,其特征在于,所述活性组分氧化钴1.5-4.5 wt%,氧化钼1-8 wt%;所述含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体包括含锌铝尖晶石的氧化锌、氧化铝、助剂组分硼、钾和锶,复合载体的组成以氧化物质量计:含锌铝尖晶石的氧化锌含量为5-40 wt%,氧化铝含量为65-85 wt%,助剂组分硼、钾和锶的含量分别为B₂O₃ 0.5-1.5 wt %,K₂O 0.3-2.5 wt %,SrO 0.2-2.5 wt %;反应温度200-280℃,体积空速1.4-3.0h⁻¹,氢油体积比200-300:1。

3. 根据权利要求1所述的加氢脱硫方法,其特征在于所述催化剂的制备方法包括如下步骤:将含钴和钼的可溶性盐配成浸渍液,加入氨水调节pH值使盐全部溶解后浸渍含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体,在110-150℃下干燥4-6小时,550-650℃下焙烧6-8小时,得到加氢脱硫催化剂。

4. 根据权利要求1所述的加氢脱硫方法,其特征在于,所述复合载体的制备方法包括如下步骤:将含铝的可溶性盐溶液和含锌溶液经过非恒定pH交替滴定,制备出含锌铝尖晶石的氧化锌层状材料;将含锌铝尖晶石的氧化锌和拟薄水铝石混合均匀,再加入田菁粉、硝酸酸化处理后的含聚丙烯酸钠的酸溶液,以及硼酸、硝酸钾和硝酸锶的水溶液,混捏,成型后,110-140℃干燥处理5-9小时,550℃-750℃下焙烧处理5-7小时得到含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体。

5. 根据权利要求2所述的加氢脱硫方法,其特征在于,所述含锌铝尖晶石的氧化锌材料的制备方法包括如下步骤:将可溶性锌盐溶液分为2-4份,40-80℃条件下,在一份锌盐溶液中加入偏铝酸钠和碳酸钠的含铝混合溶液中,当pH值达到8.5-9.5时停止滴加含铝混合溶液;再继续滴加另一份锌盐溶液;锌盐溶液滴加完后,继续滴加含铝混合溶液,当pH值达到8.5-9.5时停止滴加含铝混合溶液;依上述方法将含铝混合溶液与锌盐溶液交替滴定,直至锌盐溶液全部滴加完毕,最后一次滴加含铝混合溶液,当pH值达到8.5-9.5时,非恒定pH值的交替滴定过程结束,控制滴定过程在1.0-6h内完成;在80-95℃老化2-8h后,冷却洗涤至中性,在80-140℃干燥4-10h,450-550℃焙烧4-10h,得到均匀分散的含锌铝尖晶石的氧化锌层状材料。

6. 根据权利要求1所述的加氢脱硫方法,其特征在于,所述含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体表面钾和锶的含量高于复合载体内部钾和锶的含量。

7. 根据权利要求6所述的加氢脱硫方法,其特征在于,所述含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体表面钾和锶的含量是载体内部钾和锶含量的1.2-2.5倍。

8. 根据权利要求4所述的加氢脱硫方法,其特征在于,所述硝酸酸化处理聚丙烯酸钠的过程如下:将去离子水加热到30~95℃,然后将硝酸溶解到去离子水中,再加入聚丙烯酸钠,并溶解完全,得到含聚丙烯酸钠的酸溶液。

9. 根据权利要求6或7任一项所述的加氢脱硫方法,其特征在于,所述复合载体的制备方法包括如下步骤:将含铝的可溶性盐溶液和含锌溶液经过非恒定pH交替滴定,制备出含

锌铝尖晶石的氧化锌层状材料;将含锌铝尖晶石的氧化锌和拟薄水铝石混合均匀,再加入田菁粉、硝酸酸化处理后的含聚丙烯酸钠的酸溶液,以及硼酸、硝酸钾和硝酸铈的水溶液,混捏,成型后,110-140℃干燥处理5-9小时,550℃-750℃下焙烧处理5-7小时得到含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体,再利用钾和铈对含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体进行表面修饰,具体过程包括如下步骤:配置含硝酸钾和硝酸铈水溶液作为浸渍液浸渍含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体,经干燥、焙烧得到用助剂钾和铈进行表面修饰的含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体。

www.patviewer.com

一种催化裂化汽油的加氢脱硫方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化裂化汽油的加氢脱硫方法,更具体地是使用一种以含助剂的氧化锌-氧化铝复合材料为载体的FCC加氢脱硫催化剂,用于催化裂化汽油选择性加氢脱硫。

背景技术

[0002] 由于催化裂化汽油一般硫含量在100-500ppm,甚至还有高硫、高烯烃原料油,硫含量在500mg/kg以上,烯烃含量也超过40%。选择性加氢脱硫技术在进行深度加氢脱硫时不可避免的会造成烯烃部分饱和而降低辛烷值,这就要求加氢脱硫催化剂脱硫的同时尽量避免辛烷值损失过大。

[0003] 氧化锌和氧化铝的复合材料常作为脱硫催化材料用于加氢脱硫领域。尖晶石型复合氧化物是一类很有前途的无机非金属材料,具有一系列良好的特性而被广泛应用于高温材料,催化剂及催化剂载体等领域。氧化锌和氧化铝的复合材料常作为脱硫催化材料用于吸附脱硫和加氢脱硫领域。国内外该材料的常用制备方法包括浸渍法、机械混合法、共沉淀法和胶溶法。其中,由于浸渍法和机械混合法使用氧化铝材料作为前驱物,通过调整氧化铝材料的比表面积,这两种方法能够制备较高比表面积的复合材料,但是由于复合材料中的氧化铝和氧化锌相互作用较弱,使用过程中容易产生氧化锌的流失,通常是采用高温焙烧的方法促使二者形成尖晶石来避免氧化锌的流失;而共沉淀法和胶溶法采用含铝和锌的化合物通过沉淀或胶溶制备锌铝前驱体,铝和锌在制备过程中通过反应产生较强的相互作用可以避免使用过程中的氧化锌流失,但是胶溶法制备材料的比表面积最低,使其作为催化材料使用时受到制约。

[0004] US5525210公开了一种FCC汽油脱硫的方法,其主要活性组分是负载于氧化铝载体上的L酸,如氧化锌,所采用的方法是浸渍法和共沉淀法,其中浸渍法制备材料在815℃焙烧后比表面积142m²/g,共沉淀法制备材料在704℃焙烧后比表面积74m²/g。两种方法焙烧温度较高,制备锌铝材料比表面积偏低。

[0005] CN200710045746.4公开了一种可降低汽油硫含量的催化裂化助剂,该助剂包含锌铝尖晶石和均匀分散的氧化锌以及任选的至少一种稀土金属元素氧化物的复合氧化物,由具有类水滑石结构的锌铝层状物质与任选的稀土水合氧化物的混合物经焙烧而制得,化学式为 $ZnAl_2O_4 \cdot (1-9) ZnO \cdot (0-0.5) RE_2O_3$;其制备方法是将氢氧化钠和可溶性无机钠盐滴加到锌盐、铝盐和稀土离子的混合溶液中,溶液的pH值为8-11,在500-1000℃焙烧1-4h。该助剂成型后与常规FCC催化剂和/或活性强化助剂掺合应用于催化裂化过程中,具有降低汽油硫含量功能并具有优异的水热稳定性。为得到锌铝尖晶石结构,该材料需要在较高温度焙烧,焙烧后比表面积最大为120m²/g。CN201210178395.5(CN103449503A)公开了一种纳米锌铝尖晶石的制备方法,其制备方法为将锌盐加入水中溶解,加入铝源,搅拌10~30分钟,加入扩孔剂,搅拌,在20~100℃老化30~60分钟,干燥,500~1200℃焙烧;原料摩尔配比为Zn:A1:水=1:2:16~35;以氧化锌的质量为100%计算,扩孔剂的加入量为0.5~30%;扩孔剂为蔗

糖、丙三醇、碳酸铵、碳酸氢铵、聚苯乙烯乳液、聚乙二醇中的一种或几种。所合成的锌铝尖晶石的比表面积从60到300m²/g。该方法投料的锌铝配比较低并且制备过程添加扩孔剂,仅得到锌铝尖晶石,不包含均匀分散的氧化锌。

[0006] CN201310625314.6 (CN103691441) 公开了一种强吸附、高可见光降解性能光催化材料的制备方法,该发明涉及一种用三元类水滑石为前驱体,通过高温焙烧获得的高比表面介孔结构锌铝尖晶石和氧化锌、氧化镍纳米复合光催化材料及其制备方法,该材料用于对有机污染物的吸附和降解。该发明利用硝酸锌、硝酸镍、硝酸铝、碳酸钠和氢氧化钠等为原料,分别配制成盐溶液和碱溶液,在80℃并磁力搅拌下,用恒流泵将其混合;反应混合液转移到水热反应釜中,于130-180℃下水热处理5-10h;抽滤、洗涤、干燥即得前驱体,将前驱放入马弗炉中在400-600℃下焙烧2-6小时,即得产物,锌、镍、铝离子摩尔比为1-3:1-3:1-3,比表面积大于150m²/g。该方法合成三元类水滑石前驱体的过程中需要进行水热处理,并且处理时间较长。CN200310121344.X公开了一种掺杂铝的纳米级氧化锌导电粉体的制备方法。该方法是将锌的可溶性盐与掺杂元素铝、镓、铟、铋、钨、锡、锗、硅的可溶性盐的混合盐溶液和沉淀剂同时滴加到水中,在控制整个反应体系的温度40-75℃和pH值7.0-7.5的条件下产生共沉淀生成掺杂的氧化锌前驱体碱式碳酸锌,通过在氢气和氩气的混合气氛下的焙烧,制得了获得掺杂的超细氧化锌导电粉体材料,但是该方法制备的材料是应用于导电材料,掺杂元素的添加摩尔量仅为锌和掺杂元素总摩尔量的0.1-10%。CN200510028233.3公开了一种催化裂化烟气高效硫转移剂的制备方法,该方法以锌、镁和铝为活性组元,以铈和钒为助剂,在60-80℃、pH值8-10条件下,将锌盐、镁盐、铝盐和铈盐的混合溶液滴加到氢氧化钠和碳酸钠的混合溶液中,得到的共沉淀产物在400-600℃焙烧6-8h,通过共沉淀法制备锌镁铝铈类水滑石,锌、镁、铝三种金属的摩尔比为1.0:1.0-4.5:1.0-2.0,采用该材料制备的硫转移剂具有高效的SO_x吸附和脱附性能及良好的机械强度。CN200910087590.5公开了一种重整原料油脱硫剂及其制备方法,催化剂制备方法涉及共混法、共熔法和共沉淀法,其特征在于其重量组成为:ZnO:10%-40%、NiO:15%-22%、Al₂O₃:10%-17%、SiO₂:5%-22%,余量为不可避免的杂质。CN201310089762.9 (CN 103159238) 公开了一种纳米尺寸层状复合氢氧化物及其分步沉淀制备方法,是采用金属的可溶性盐和碱为原料,通过分步沉淀反应使构成LDH层板的金属离子分别沉淀,并在第二步沉淀过程中生产LDH,比表面积为140-280m²/g。相对于共沉淀法,该发明虽然采用了两次沉淀,但是制备的LDH材料比表面积较高,但是该发明反应时间较长,实施例中给出的反应时间在10小时以上。该发明的目的是制备高比表的层状复合氢氧化物(LDH),该层状复合氢氧化物结构式复杂,可能涉及到多种金属或其组合,制备过程需要两步分别沉淀,反应时间较长。《降低催化裂化汽油硫含量助剂的研究-锌铝尖晶石的合成及其裂化脱硫性能》(作者:王鹏;中国石油化工股份有限公司,《石油学报(石油加工)》2003年19卷2期):公开一种锌铝尖晶石的制备方法:将偏铝酸钠溶液和硝酸锌溶液按m(Al₂O₃)/m(ZnO)=9的比例,分别以相同的速率滴加到40℃的蒸馏水中,混合均匀后再加入16%的氢氧化钠溶液,调节溶液的pH值为8.6,生成的沉淀物经老化15 min后,再加入少量氢氧化钠溶液,调节pH值为9.0。沉淀物经3次以上的重复过滤、洗涤,以除去Na⁺。最后将沉淀物在120℃下干燥4 h,再于700℃下焙烧2 h。样品的比表面积基本都在160 m²/g左右。

发明内容

[0007] 本发明提供一种催化裂化汽油的加氢脱硫方法,加氢脱硫工艺条件温和,对不同原料适应能力强,辛烷值损失低,脱硫率高。

[0008] 一种催化裂化汽油的加氢脱硫方法,采用固定床反应器;所述催化剂为负载型钴钼催化剂,催化剂的载体是含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体,催化剂的组成以氧化物质量计,包括如下组分:活性组分氧化钴0.5-10 wt%,优选1.5-4.5 wt%,氧化钼0.5-12 wt%,优选1-8 wt%,含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体78-94 wt %。加氢脱硫工艺条件为:反应温度180-310℃,优选200-280℃,反应压力1.5-2.5MPa,体积空速1.4-3.5h⁻¹,优选1.5-3.0h⁻¹,氢油体积比180-400:1,优选200-300:1。

[0009] 本发明提供的催化裂化汽油加氢脱硫方法,其反应器可以是固定床绝热反应器也可以是固定床等温反应器,最好是固定床绝热反应器。

[0010] 所述加氢脱硫催化剂制备方法包括如下步骤:将含钴和钼的可溶性盐配成浸渍液,加入氨水调节pH值使盐全部溶解后浸渍含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体,在110-150℃下干燥4-6小时,550-650℃下焙烧6-8小时,得到加氢脱硫催化剂。

[0011] 本发明所述含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体,助剂组分硼、钾和锶,氧化锌是含锌铝尖晶石的氧化锌层状材料。将含铝的可溶性盐溶液和含锌溶液经过非恒定pH交替滴定,制备出含锌铝尖晶石的氧化锌层状材料,该氧化锌层状材料再与拟薄水铝石、助剂组分硼、钾和锶的可溶性盐等混捏,得到含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体。主要用于FCC催化剂降硫助剂和FCC加氢脱硫载体。

[0012] 本发明所述含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体,复合载体包括含锌铝尖晶石的氧化锌、氧化铝、助剂组分硼、钾和锶,复合载体的组成以氧化物质量计:含锌铝尖晶石的氧化锌含量为5-40 wt%,优选10-30 wt%,氧化铝含量为65-85 wt%,优选70-80 wt%,助剂组分硼、钾和锶含量分别为B₂O₃ 0.5-1.5 wt %,K₂O 0.3-2.5 wt %,SrO 0.2-2.5 wt %。复合载体比表面积220-300m²/g。

[0013] 本发明所述含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体制备方法如下:

将含铝的可溶性盐溶液和含锌溶液经过非恒定pH交替滴定,制备出含锌铝尖晶石的氧化锌层状材料;将含锌铝尖晶石的氧化锌和拟薄水铝石混合均匀,再加入田菁粉、硝酸酸化处理后的含聚丙烯酸钠的酸溶液,聚丙烯酸钠的加入量为拟薄水铝石的0.5~10wt%,以及硼酸、硝酸钾和硝酸锶等的水溶液,混捏,成型后,110-140℃干燥处理5-9小时,550℃-750℃下焙烧处理5-7小时得到含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体。所述田菁粉的加入量为拟薄水铝石的0.2~6wt%。

[0014] 对聚丙烯酸钠进行酸化处理过程如下:将去离子水加热到30~95℃,然后将硝酸溶解到去离子水中,再加入聚丙烯酸钠,并溶解完全,得到含聚丙烯酸钠的酸溶液。经过酸化处理的聚丙烯酸钠,其均匀分散性更好,氧化锌、氧化铝粉料混合更加均匀,有效改善氧化铝颗粒容易团聚的问题,经过挤条-成型-干燥-焙烧后,粉体粒径更加均匀,成型效果好。

[0015] 本发明所述的含锌铝尖晶石的氧化锌,以氧化物计,氧化锌的含量为60-90%,优选65-75%;比表面积为160-220m²/g,比表面积优选190-220 m²/g。在控制氧化锌的含量在65-80%时,比表面积170-200m²/g;在控制氧化锌的含量在70-80%时,比表面积190-220 m²/g。

[0016] 本发明提供一种含锌铝尖晶石的氧化锌层状材料的制备方法,包括如下步骤:将可溶性锌盐溶液分为2-4份,40-80℃条件下,在一份锌盐溶液中加入偏铝酸钠和碳酸钠的

含铝混合溶液,当pH值达到8.5-9.5时停止滴加含铝混合溶液;再继续滴加另一份锌盐溶液;锌盐溶液滴加完后,继续滴加含铝混合溶液,当pH值达到8.5-9.5时停止滴加含铝混合溶液;依上述方法将含铝混合溶液与锌盐溶液交替滴定,直至锌盐溶液全部滴加完毕,最后一次滴加含铝混合溶液,当pH值达到8.5-9.5时,非恒定pH值的交替滴定过程结束,控制滴定过程在1.0-6h内完成。在80-95℃老化2-8h后,冷却洗涤至中性,在80-140℃干燥4-10h,450-550℃焙烧4-10h,得到均匀分散的含锌铝尖晶石的氧化锌层状材料。

[0017] 本发明所述可溶性锌盐是硝酸锌或氯化锌。

[0018] 氧化锌-氧化铝复合载体中引入硼、钾、锶和聚丙烯酸钠,该载体制备成含钴钼的加氢脱硫催化剂,有利于调节加氢脱硫催化剂的酸性,修整完善催化剂内部孔道结构,能够减少原料油中烯烃的聚合、抑制催化剂内部积炭失活,积碳率低,提高加氢脱硫催化剂的加氢稳定性。高分子聚丙烯酸钠可以根据聚合度的不同,分子量可以在千级到千万级之间调节,使得氧化铝大孔孔径可以根据分子量大小进行调节。聚丙烯酸钠具有线团结构,使得载体内部大孔-介孔孔道具有贯通性,而非封闭的孔结构。

[0019] 本发明所述含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体制备方法,得到复合载体后,优选利用钾和锶对含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体进行表面修饰,具体过程包括如下步骤:配置含硝酸钾和硝酸锶的水溶液作为浸渍液浸渍含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体,经干燥、焙烧得到用助剂钾和锶进行表面修饰的氧化锌-氧化铝复合载体。控制氧化锌-氧化铝复合载体氧化钾和锶含量分别在0.3-2.5 wt %和0.2-2.5 wt %范围内。

[0020] 本发明含锌铝尖晶石的氧化锌层状材料或含锌铝尖晶石的氧化锌材料,可以简记为含锌铝尖晶石的氧化锌或氧化铝。与现有技术相比,本发明的含锌铝尖晶石的氧化锌是通过非恒定pH交替滴定制备,即在非恒定pH值条件下、含铝的碳酸钠溶液和含锌溶液的交替滴定制备,因此,需要将含锌溶液分为2-4份,含铝的碳酸钠溶液为强碱性溶液,含锌的强酸弱碱盐溶液为酸性溶液,铝锌溶液之间的多次交替滴定使pH值在酸碱之间摆动,有利于铝锌前驱物能够有序堆积为层状结构,经直接低温焙烧即可得到分散均匀、并且比表面积可以在150-220m²/g之间调控的含锌铝尖晶石的氧化锌材料,避免了采用碱性溶液一步滴定锌铝混合溶液得到的前驱体需要高温焙烧固定氧化锌的问题,也减少了水热处理过程。该材料具有较大的比表面积,适用于催化材料,特别适用于FCC催化剂降硫助剂以及加氢脱硫载体材料。

[0021] 本发明含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体的表面经钾和锶修饰作用后,使载体表面的钾和锶的浓度与载体内部钾和锶的浓度形成浓度差,载体表面钾和锶的含量高于载体内部钾和锶的含量,即外部钾和锶的摩尔含量或质量含量可以是内部钾和锶的含量的1.2-2.5倍。这样可以使载体表面趋向均匀分布的状态,降低载体表面的酸性,该载体制备成加氢脱硫催化剂,能够提高加氢脱硫催化剂的比表面积,抑制加氢脱硫催化剂表面积炭失活,提高加氢脱硫催化剂活性组分钴钼等在载体上的分散度和附着性,活性组分钴钼等不易流失,这样有效解决因活性组分钴钼等流失而使活性下降的问题,催化剂活性好。钾和锶的浓度不宜过高,最好是配置浓度略低于或略高于制备复合载体时的硝酸钾和硝酸锶水溶液进行载体表面修饰。

[0022] 本发明催化裂化汽油的加氢脱硫方法,反应条件温和,对不同原料的适应性强;使催化剂具有较高的加氢脱硫活性及选择性,辛烷值损失低,脱硫率高,稳定性好,有利于装

置长周期稳定运转。

[0023]

附图说明

[0024] 图1为实施例1制备的含锌铝尖晶石的氧化锌材料样品的XRD表征图。样品的XRD谱图中含有锌铝尖晶石和氧化锌两种物相的XRD特征峰,说明该材料为含有锌铝尖晶石的氧化锌材料。

具体实施方式

[0025] 以下通过实施例和对比例对本发明催化裂化汽油的加氢脱硫方法进行进一步的详细说明。但这些实施例不应认为是对本发明的限制。

[0026] 分析方法及标准:油品硫含量分析:SH/T 0689-2000

制备催化剂所用主要原料来源:本发明试剂均为市售产品。

[0027] 催化裂化汽油为兰州石化炼油厂催化裂化汽油,硫含量为300 mg/kg,RON为91.5,烯烃为40% vol。

[0028] 实施例1

将1.2kg硝酸锌溶解在6L水中配成含锌溶液,将0.24kg偏铝酸钠和0.30kg碳酸钠溶解在4L水中配成含铝溶液。将含锌溶液等分为3份,每份2L。取2L含锌溶液,温度保持80℃,向其中滴加含铝混合溶液至pH值达到9.0;停止滴加含铝混合溶液,再滴加2L含锌溶液到混合系统中,继续滴加含铝混合溶液至pH值达到9.0;含铝混合溶液和含锌溶液交替滴定,直至含锌溶液全部加完,最后一次滴加含铝混合溶液至pH达到9.0,滴定时间总计3h。得到的混合物在80℃老化4h后,冷却洗涤至中性,在135℃空气气氛中干燥3h,在500℃焙烧9h,得到均匀分散的含锌铝尖晶石的氧化锌层状材料,以氧化物计,氧化锌的含量为65%;比表面积为196m²/g。

[0029] 分别称取硼酸1.18g,硝酸钾1.7g,硝酸锶1.51g完全溶解于56g蒸馏水中配成含硼、钾、锶的水溶液。5.6g聚丙烯酸钠溶解于70g蒸馏水中,再加入3.4g质量浓度为65%的硝酸。将30g含锌铝尖晶石的氧化锌和112.6g拟薄水铝石研磨混合均匀,再加入6.0g田菁粉,聚丙烯酸钠酸溶液,含硼、钾、锶的水溶液,混捏,成型后,135℃干燥处理6小时,550℃下焙烧处理6小时得到含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体。复合载体比表面积268m²/g。复合载体包括含锌铝尖晶石的氧化锌27 wt%,氧化铝为71 wt%,助剂组分硼、钾和锶含量分别为B₂O₃ 0.6 wt %,K₂O 0.7 wt %,SrO 0.7 wt %。

[0030] 取15.66g钼酸铵、13.44g硝酸钴加入到20ml蒸馏水中,加入氨水调节pH值使盐全部溶解后,再用去离子水稀释,配成浸渍液浸渍含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体,得到的催化剂前躯体在110℃烘干后在600℃焙烧5h,得到催化剂1。催化剂1主要组成:氧化钴3 wt%,氧化钼10wt%,含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体87wt %。

[0031] 将催化剂1装入10ml固定床反应器中,进行评价催化剂反应性能。用硫化油对催化剂进行预硫化,硫化油为直馏汽油,硫化剂为CS₂,其浓度为1.0wt%;硫化压力为2.8MPa,氢油体积比为300,硫化油体积空速为3.0h⁻¹,硫化程序为分别在220℃、280℃硫化处理6h。硫化处理结束后,切换为全馏分FCC汽油置换处理8h,待预硫化过程结束后,调整到反应工艺

条件,进催化裂化汽油反应。

[0032] 加氢脱硫工艺条件为:反应温度260℃,反应压力1.6MPa,体积空速 2.2h^{-1} ,氢油体积比240:1。反应约60h后取样分析,催化剂1反应产品性质如下:产品脱硫率80.3%,烯烃降量3.0%,辛烷值损失为0.6个单位。加氢脱硫催化剂辛烷值损失低,脱硫率高,催化剂活性好。

[0033] 对比例1

与实施例1相同量的硝酸锌溶液、偏铝酸钠和碳酸钠溶液按共混法混合均匀,与实施例1锌铝摩尔比相同,同样条件老化、洗涤、干燥、焙烧得到含锌铝的氧化物材料。氧化锌的含量为65%;比表面积为 $141\text{m}^2/\text{g}$ 。与对比例1相比,实施例1采用pH摆动法锌、铝溶液的交替滴定,可以得到锌铝层状材料,在两种材料锌铝摩尔比相同的条件下,实施例1含锌铝尖晶石的氧化锌层状材料的比表面积较高。

[0034] 分别称取硼酸1.18g,硝酸钾1.7g,硝酸铈1.51g完全溶解于56g蒸馏水中配成含硼、钾、铈的水溶液。5.6g聚丙烯酸钠溶解于70g蒸馏水中,再加入3.4g质量浓度为65%的硝酸。将30g含锌铝的氧化物材料和112.6g拟薄水铝石研磨混合均匀,再加入6.0g田菁粉,聚丙烯酸钠溶液,含硼、钾、铈的水溶液,混捏,成型后,135℃干燥处理6小时,550℃下焙烧处理6小时得到载体。取15.66g钼酸铵13.44g,硝酸钴加入到20ml蒸馏水中,加入氨水调节pH值使盐全部溶解后,再用去离子水稀释,配成浸渍液浸渍载体,得到的催化剂前躯体在110℃烘干后在600℃焙烧5h,得到对比催化剂1。

[0035] 将对比催化剂1装入10ml固定床反应器中,进行评价催化剂反应性能。用硫化油对该催化剂进行预硫化,硫化油为直馏汽油,硫化剂为 CS_2 ,其浓度为1.0wt%;硫化压力为2.8MPa,氢油体积比为300,硫化油体积空速为 3.0h^{-1} ,硫化程序为分别在220℃、280℃硫化处理6h。硫化处理结束后,切换为全馏分FCC汽油置换处理8h,待预硫化过程结束后,调整到反应工艺条件,进催化裂化汽油反应。

[0036] 加氢脱硫工艺条件为:反应温度260℃,反应压力1.6MPa,体积空速 2.2h^{-1} ,氢油体积比240:1。反应约60h后取样分析,对比催化剂1反应产品性质如下:产品脱硫率71.5%,烯烃降量4.2%,辛烷值损失为0.9个单位。

[0037] 实施例2

含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体的制备方法步骤同实施例1,制备含锌铝尖晶石的氧化锌,pH值调节至8.7。以氧化物计,氧化锌的含量为70%;比表面积为 $191\text{m}^2/\text{g}$ 。所不同的是得到复合载体后,利用钾和铈对含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体进行表面修饰,具体过程包括如下步骤:配置含硝酸钾和硝酸铈水溶液作为浸渍液,分别称取硝酸钾3.0g,硝酸铈3.0g,完全溶解于30ml蒸馏水中,再用去离子水稀释,配成浸渍液浸渍氧化锌-氧化铝复合载体,经干燥、焙烧得到用助剂钾和铈进行表面修饰的氧化锌-氧化铝复合载体。该复合载体比表面积 $233\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0038] 将钼酸铵、硝酸钴配成浸渍液,加入氨水调节pH值使盐全部溶解后浸渍用助剂钾和铈进行表面修饰的氧化锌-氧化铝复合载体,具体步骤同实施例1。在120℃下干燥5小时,550℃下焙烧7小时,得到加氢脱硫催化剂2。催化剂2主要组成:氧化钴3 wt%,氧化钼7wt%,用助剂钾和铈进行表面修饰的氧化锌-氧化铝复合载体90wt %。

[0039] 将催化剂2装入10ml固定床反应器中,进行评价催化剂反应性能。用硫化油对催化

剂进行预硫化,预硫化过程同实施例1。加氢脱硫工艺条件为:反应器温度230℃,反应压力1.4MPa,体积空速 2.5h^{-1} ,氢油体积比250:1。反应约60h后取样分析,催化剂反应产品性质如下:产品脱硫率81.0%,烯烃降量2.0%,辛烷值损失为0.3个单位。加氢脱硫催化剂辛烷值损失低,脱硫率高,催化剂活性好。

[0040] 实施例3

含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体的制备方法步骤同实施例1。制备含锌铝尖晶石的氧化锌,pH值调节至9.3。含锌铝尖晶石的氧化锌,以氧化物计,氧化锌的含量为63%;比表面积为 $214\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0041] 复合载体包括含锌铝尖晶石的氧化锌17wt%,氧化铝含量为80 wt%,助剂组分硼、钾和锶含量分别为 B_2O_3 1.2 wt %, K_2O 0.9 wt %, SrO 0.9 wt %。复合载体比表面积 $259\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0042] 将钼酸铵、硝酸钴配成浸渍液,加入氨水调节pH值使盐全部溶解后浸渍用助剂钾和锶进行表面修饰的氧化锌-氧化铝复合载体,具体步骤同实施例1。在130℃下干燥4小时,600℃下焙烧6小时,得到加氢脱硫催化剂3。催化剂3主要组成:氧化钴2.5 wt%,氧化钼8wt%,含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体89.5wt %。

[0043] 将催化剂3装入10ml固定床反应器中,进行评价催化剂反应性能。用硫化油对催化剂进行预硫化,预硫化过程同实施例1。加氢脱硫工艺条件为:反应温度280℃,反应压力2.2MPa,体积空速 2.7h^{-1} ,氢油体积比280:1。反应约60h后取样分析,催化剂反应产品性质如下:产品脱硫率82.4%,烯烃降量3.8%,辛烷值损失为0.5个单位。加氢脱硫催化剂辛烷值损失低,脱硫率高,催化剂活性好。

[0044] 实施例4

含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体的制备方法步骤同实施例1,制备含锌铝尖晶石的氧化锌,pH值调节至8.6。含锌铝尖晶石的氧化锌,以氧化物计,氧化锌的含量为75%;比表面积为 $213\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0045] 复合载体包括含锌铝尖晶石的氧化锌31 wt%,氧化铝含量为66 wt%,助剂组分硼、钾和锶含量分别为 B_2O_3 0.9 wt %, K_2O 1.0 wt %, SrO 1.1wt %。复合载体比表面积 $242\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0046] 将钼酸铵、硝酸钴配成浸渍液,加入氨水调节pH值使盐全部溶解后浸渍用助剂钾和锶进行表面修饰的氧化锌-氧化铝复合载体,具体步骤同实施例1。在120℃下干燥5小时,550℃下焙烧7小时,得到加氢脱硫催化剂4。催化剂4主要组成:氧化钴2.5 wt%,氧化钼6.5wt%,含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体91wt %。

[0047] 将催化剂4装入10ml固定床反应器中,进行评价催化剂反应性能。用硫化油对催化剂进行预硫化,预硫化过程同实施例1。加氢脱硫工艺条件为:反应温度250℃,反应压力1.8MPa,体积空速 2.0h^{-1} ,氢油体积比220:1。反应约60h后取样分析,催化剂反应产品性质如下:产品脱硫率80.2%,烯烃降量3.2%,辛烷值损失为0.5个单位。加氢脱硫催化剂辛烷值损失低,脱硫率高,催化剂活性好。

[0048] 实施例5

含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体的制备方法步骤同实施例1,制备含锌铝尖晶石的氧化锌,pH值调节至8.7。含锌铝尖晶石的氧化锌,以氧化物计,氧化锌的含量为67%;比表面

积为 $191\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0049] 复合载体包括含锌铝尖晶石的氧化锌23 wt%，氧化铝含量为75 wt%，助剂

组分硼、钾和锶含量分别为 B_2O_3 0.8 wt %， K_2O 0.7 wt %， SrO 0.5wt %。复合载体比表面积 $284\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0050] 所不同的是得到复合载体后，利用钾和锶对含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体进行表面修饰，具体过程包括如下步骤：配置含硝酸钾和硝酸锶水溶液作为浸渍液，分别称取硝酸钾2.1g，硝酸锶2.2g完全溶解于50g蒸馏水中配成含钾和锶的水溶液，浸渍氧化锌-氧化铝复合载体，经干燥、焙烧得到用助剂钾和锶进行表面修饰的氧化锌-氧化铝复合载体。

[0051] 将钼酸铵、硝酸钴配成浸渍液，加入氨水调节pH值使盐全部溶解后浸渍用助剂钾和锶进行表面修饰的氧化锌-氧化铝复合载体，具体步骤同实施例1。在 130°C 下干燥5小时， 600°C 下焙烧6小时，得到加氢脱硫催化剂5。催化剂5主要组成：氧化钴3 wt%，氧化钼9wt%，含助剂的氧化锌-氧化铝复合载体88wt %。

[0052] 将催化剂5装入10ml固定床反应器中，进行评价催化剂反应性能。用硫化油对催化剂进行预硫化，预硫化过程同实施例1。加氢脱硫工艺条件为：反应温度 300°C ，反应压力2.0MPa，体积空速 3.0h^{-1} ，氢油体积比300:1。反应约60h后取样分析，催化剂反应产品性质如下：产品脱硫率83.8%，烯烃降量3.0%，辛烷值损失为0.3个单位。加氢脱硫催化剂辛烷值损失低，脱硫率高，催化剂活性好。

[0053] 为了考察催化剂的稳定性，将催化剂1、2和5分别装入10ml固定床反应器中，进行评价催化剂反应性能。用硫化油对催化剂进行预硫化，预硫化过程同实施例1。加氢脱硫工艺条件为：反应器温度 230°C ，反应压力1.4MPa，体积空速 2.5h^{-1} ，氢油体积比250:1。反应运行400h取样分析，加氢脱硫催化剂1、2和5产品脱硫率分别为77%、80%和82%，辛烷值损失分别为0.4个单位、0.2个单位和0.1个单位，积碳率分别为3.1、2.2和2.0，催化剂反应性能稳定，活性组分不易流失，积碳率低，说明催化剂加氢脱硫稳定性良好。

[0054] 当然，本发明还可有其它多种实施例，在不背离本发明精神及其实质的情况下，熟悉本领域的技术人员可根据本发明作出各种相应的改变和变形，但这些相应的改变和变形都应属于本发明的保护范围。

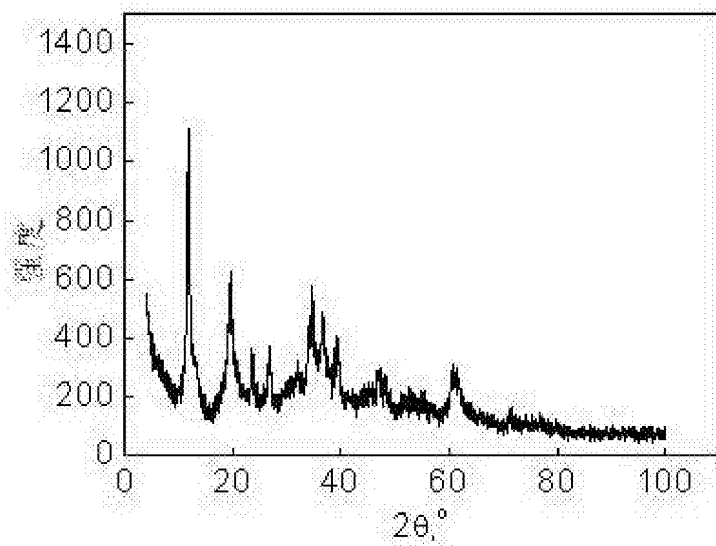


图1

www.patviewer.com